

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-520315

(P2001-520315A)

(43) 公表日 平成13年10月30日 (2001. 10. 30)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース* (参考)
C 2 5 D 21/14		C 2 5 D 21/14	D 4 M 1 0 4
21/20		21/20	
H 0 1 L 21/288		H 0 1 L 21/288	E

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2000-516089(P2000-516089)  
(86) (22) 出願日 平成10年9月22日 (1998. 9. 22)  
(85) 翻訳文提出日 平成12年4月10日 (2000. 4. 10)  
(86) 国際出願番号 PCT/US 98/19542  
(87) 国際公開番号 WO 99/19544  
(87) 国際公開日 平成11年4月22日 (1999. 4. 22)  
(31) 優先権主張番号 08/948, 748  
(32) 優先日 平成9年10月10日 (1997. 10. 10)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), CA, CN, I L, JP, KR, MX, RU, SG

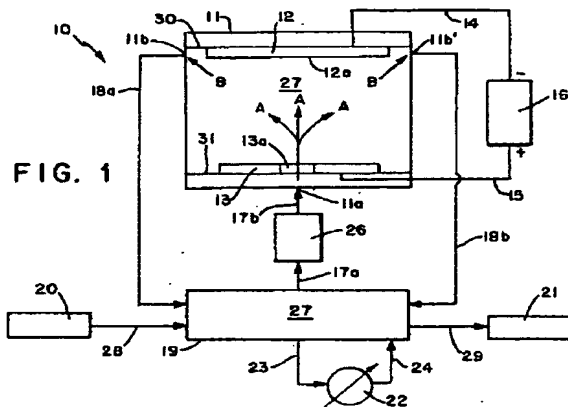
(71) 出願人 エントン・オーエムアイ・インコーポレイ  
テッド  
ENTHONE-OMI INCORPO  
RATED  
アメリカ合衆国06516 コネチカット州、  
ウエスト・ハーベン、フロンテージ・ロー  
ード 350  
(72) 発明者 ヘイデュ, ジュアン, ビー.  
アメリカ合衆国 06477 コネチカット州  
オレンジ オールド シロ ロード  
373  
(74) 代理人 弁理士 秋元 輝雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不溶解性アノードを用いてのシリコンウエファァーの銅金属被膜化

## (57) 【要約】

溶解しないアノードを用いて、シリコンウエファァーに銅を電気めっきするめっきシステムと方法とが提供されるもので、そこにおいては、電解質が攪拌されるか又は好ましくは前記システムの電気めっきタンク (11) 内に循環され、所定の操作パラメータが合った時、前記電解質の一部が前記システムから排出される。排出された部分の銅の濃度よりも濃い銅濃度の銅含有溶液が前記システムから排出された電解質と実質的に等しい量で、電解質排出と同時に又は排出後に銅めっきシステムへ補給され、めっきされる銅と排出流れで排出の銅の量的バランスを保つ。好ましい方法とシステムにおいては、電解質保持タンク (19) が設けられ、電解質循環の貯留器となる。銅含有溶液の補給とワーキング電解質の排出は、保持タンク (19) からなされることが好ましい。好ましい装置は、シリンドリカルなものが好ましく、再循環する電解質がアノード (13) 近くで流入し、電気めっきタンク (11) の周辺にそってぐるり巡らされている開口をもつ前記装置の出口からカソード (12) の近くで排出されるように構成され、前記タンクから排出



**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 以下からなるシリコンウエファー半導体基板を銅めっきする電解方法：

タンクを備え、銅電解質とカソードとしてめっきされるべき基板と間隔をおいて離れている不溶解性アノードとを含む銅めっき装置を備えるめっきシステムを準備し；

前記タンク内の銅電解質を攪拌しながら、電流を流し、前記カソードを電気めっきし；

前記めっきシステムの操作パラメータの少なくとも一つを測定し；

所定の操作パラメータに合致したとき前記電解質の一部を前記システムから排出し；

前記電解質の排出と同時に又はその後のいずれかに前記システムへ銅含有溶液を加えるものであり、この銅含有溶液は、濃度が排出された電解質における銅の濃度よりも高く、量が前記システムにおける電解質の銅の濃度を所定の値まで上げるのに十分で、かつ、前記システムにおける電解質のヴォリュームを実質的にコンスタントなヴォリュームに保つに十分なものであること。

**【請求項2】** 前記めっきシステムが以下を備える請求項1の方法：

銅めっきタンクと電解質保持タンク、この銅めっきタンクは、シリンドリカルで、該タンクの下位端部に入口、該タンクの上位端部に出口を有し、さらに、銅含有溶液とカソードとしての基板と開口を有する間隔をおいて離れている不溶解性のアノードとを含み、前記カソードとアノードの両者は、水平であり、前記入口と出口の配置により、電解質が前記アノード近くで前記タンク内に流入し、前記カソード近くで流出するようになっており；そして

前記保持タンクから前記装置の入口へ銅電解質を循環させ、同時に前記装置の出口から銅電解質を排出させ、排出された電解質を前記保持タンクへ向かわせるようにして前記電解質を攪拌すること。

**【請求項3】** 測定される操作パラメータがめっきされる銅の重量である請求項2の方法。

**【請求項4】** 前記電解質と銅含有溶液とは、硫酸銅であり、この銅含有溶

液は、約70～80 g/lの銅を含む請求項3の方法。

【請求項5】 前記アノード対カソードのレシオが約1：1から4：1である請求項4の方法。

【請求項6】 電解質が前記銅めっきタンクに留まる時間が1分以下である請求項5の方法。

【請求項7】 前記銅含有溶液が前記排出された部分における排出された量と同じ量の溶液を含む単一使用のコンテナを用いて添加される請求項1の方法。

【請求項8】 以下を備えるシリコンウエファァーを銅電気めっきする装置：  
銅電解質、カソードとしての基板及び間隔をおいて離れているアノードを内部に含む電気めっきタンクで、該タンクは、入口手段と出口手段とを有し；

前記銅電解質を前記入口から出口へと前記電気めっきタンク内を循環させて前記タンク内で前記銅電解質を攪拌させる一方、電流を流し、前記カソードを電気めっきし；

前記めっきプロセスの操作パラメータの少なくとも一つを測定する測定手段；

所定の操作パラメータに合致したときに前記電気めっきタンクから前記電解質を排出させる排出手段；及び

前記電気めっきタンクへ銅含有溶液を加える添加手段で、この銅含有溶液は、濃度が排出された電解質における銅の濃度よりも高く、量が前記システムにおける電解質の銅の濃度を所定の値まで上げるのに十分で、かつ、前記システムにおける電解質のヴォリュームを実質的にコンスタントなヴォリュームに保つに十分なものであること。

【請求項9】 電解質保持タンクを備え、このタンクから前記電気めっきタンクの入口へ電解質が圧送され、このタンク内へ前記電気めっきタンクの出口から電解質が圧送されるものである請求項8の装置。

【請求項10】 前記アノードは、前記入口近くにあり、前記循環する電解質が流れる開口を有している請求項9の装置。

【請求項 1 1】 前記前記出口手段が前記カソードの端部に近接している請求項 1 0 の装置。

【請求項 1 2】 前記電気めっきタンクの周辺にある連続する開口である請求項 1 1 の装置。

【請求項 1 3】 前記操作パラメータがめっきされる銅の重量である請求項 1 2 の装置。

【請求項 1 4】 請求項 1 の方法により作られる半導体プロダクト。

【請求項 1 5】 請求項 5 の方法により作られる半導体プロダクト。

【請求項 1 6】 請求項 7 の方法により作られる半導体プロダクト。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

この発明は、基板を銅めっきする方法とシステムとに関し、さらに詳しくは、溶解しないアノードを用いるシリコンウエファの銅の電解金属化に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

高速回路速度、高い記録密度及びパワーの低い散逸度をもつコンピュータチップのような半導体集積回路（IC）デバイスを製造するには、超大型スケール集積（ULSI）及び大型スケール集積（VLSI）構造におけるフィーチャーサイズの寸法を小さくすることが要求される。チップのサイズを小さくし、回路密度を高める動きにより、相互接続要部を小さくすることが要求されているが、これは、構造全体のパフォーマンスにとって極めて不利なものとなるもので、その理由は、相互接続抵抗が増え、相互接続部分の製造及び電気移動のような信頼性についての懸念が生じるからである。

## 【0003】

現在において、前記のような構造には、誘電性材料である二酸化珪素（ $\text{SiO}_2$ ）をもつシリコンウエファーに対する金属被膜処理として、アルミニウム及びアルミニウム合金が使用されている。大まかに言えば、ヴァイアス及びトレンチ形状の複数の開口が前記 $\text{SiO}_2$ 誘電層に形成され、ついで、これらが金属被膜処理されて相互接続部が形成される。小型化の進行によって、前記開口は、サブミクロンのサイズ（例えば、0.5ミクロン及びそれ以下）にまで小さくなっている。

## 【0004】

しかしながら、前記デバイスをさらに一層小型化するために、前記チップにおける接続ライン及び相互接続部を形成する金属として、アルミニウムの代わりに銅を使用することが提案されている。銅は、アルミニウムよりも抵抗度が低く、抵抗が同じ銅のラインは、アルミニウムのラインよりも細くすることができる。

したがって銅をベースとする相互接続部は、前記デバイス製造のこれからの流れにそっているものである。

#### 【0005】

銅は、めっき（無電解及び電解）、スパッタリング、プラズマ蒸着（PVD）及び化学蒸着（CVD）により基板にデポジットできる。めっきベースのデポジションが前記デバイスに銅を付与する最善の方法として一般的に認識されているもので、これは、被着（デポジション）レートが高く、ツールコストが安くすることができるからである。しかしながら、めっき方法は、半導体インダストリーの厳しい制約に合致しなければならない。例えば、銅デポジットは、均一でなければならない、前記デバイスの極小のトレンチ及びヴァイアス（vias）に充填されることができるものでなければならない。また、めっきプロセスは、めっき不良をなくし又は避けるようにコントロールできるものでなければならない、そして、クリーンルーム作業にそうものでなければならぬ。酸性銅浴から銅をデポジットすることは、銅めっき集積回路デバイスの先端を行くものとして、電子インダストリーにおいて認められている。

#### 【0006】

一般的に言って、銅の電気めっきには、消費される銅電極又は溶解しないアノードを用いる電気分解により表面へ銅の層を被着することが含まれる。消費される電気めっきプロセスにおいては、銅電極は、めっき操作の間に消費され、めっき操作の間、定期的に交換しなければならない。溶解しないアノードを使用してのめっきの場合、これらアノードは、めっきプロセスにおいては、消費されないもので、交換の必要がない。以下の記述は、溶解しないアノードを用いての銅の電気めっきを対象とする。

#### 【0007】

基板面に銅をデポジットするために使用される方法の如何に拘らず、不純物が銅と共に一緒に被着される。集積回路製造において、重要なことは、不純物粒子が電解質に存在してはいないが、不純な化学品などの不純物によってめっき操作の間スラッジが形成されてしまう点である。集積回路（IC）デバイスを製造するために使用されるプロセスすべてにおけるように、そのような不純物をなくし

、殆どの操作をクリーンルームにおいて行うことが必要である。クリーンルームは、基本的には、種々異なる工程がなされ、塵埃粒子及び他の不純物粒子がフィルター及びその他の清浄化デバイスを用いて、ある基準以下に抑えられるルームである。重要なことは、集積回路デバイスの製造に使用のめっきプロセスがクリーンルームにおける使用に適合し、プロセス自体がめっきプロセスに固有の不純物問題を抱えていないことである。

【0008】

従来技術の問題と欠点とを考慮に入れて、したがって、この発明の目的は、基板の電気めっきの改善された方法と装置（システム）とを提供することである。

【0009】

この発明のさらなる目的は、溶解しないアノードを用いる集積回路製造におけるシリコンウエファーに銅めっきする改良された電気めっき方法と装置とを提供することである。

【0010】

この発明の他の目的は、クリーンルームにおいてめっきできる溶解しないアノードを用いてのシリコンウエファー基板を含む基板に銅めっきする電気めっき方法と装置とを提供することである。

【0011】

この発明の付加的目的は、デポジットのめっき特性がコンスタントである実質的に安定した電解質を有する銅の電気めっきプロセスを提供することである。

【0012】

この発明の他の目的は、銅が電気めっきされた半導体及びその他のデバイスを提供することである。

【0013】

この発明の他の目的と利点は、以下の記述から一部において容易に明らかになる。

【0014】

【発明の記述】

出願人は、基板、好ましくは、シリコンウエファー半導体基板を銅めっきする

電気めっき方法を見いだしたものであり、この方法は、以下のことからなるものである：

好ましくは入口と出口を有し、銅電解質とカソードとしてめっきされるべき基板と間隔をおいて離れている不溶解性アノードとを含むタンクを備えている銅めっき装置を備えるめっきシステムを準備し；

好ましくは前記タンクの入口へ前記電解質を循環させ、同時に前記タンクの出口から前記銅電解質を排出させることにより前記タンク内の銅電解質を攪拌しながら、電流を流し、前記カソードを電気めっきし；

前記めっきシステムの操作パラメータの少なくとも一つを測定し；

所定の操作パラメータに合致したとき前記電解質の一部を前記システムから排出し；

前記電解質の排出と同時に又はその後のいずれかに前記システムへ銅含有溶液を加えるものであり、この銅含有溶液は、濃度が排出された電解質における銅の濃度よりも高く、量が前記システムにおける電解質の銅の濃度を所定の値まで上げるのに十分で、かつ、前記システムにおける電解質のヴォリュームを実質的にコンスタントなヴォリュームに保つに十分なものであること。

#### 【0015】

この発明の他のアスペクトにおいては、基板、好ましくは、シリコンウエファー半導体基板の銅電気めっきのための方法が提供されるもので、この方法は、以下のことからなる：

以下からなるめっきシステムを準備すること：

銅めっきタンクと電解質保持タンク、この銅めっきタンクは、好ましくはシリンダリカルで、好ましくは、該タンクの下位端部に入口、該タンクの上位端部に出口を有し、さらに、銅含有溶液とカソードとしての基板と開口を有する間隔をおいて離れている不溶解性のアノードとを含み、前記カソードとアノードの両者は、好ましくは水平であり、前記入口と出口は、電解質が前記アノード近くで前記タンク内に流入し、前記カソード近くで流出するように配置されていることが好ましく；

好ましくは前記タンクの入口へ前記電解質を循環させ、同時に前記タンク



の出口から前記銅電解質を排出させることにより前記タンク内の銅電解質を攪拌しながら、電流を流し、前記カソードを電気めっきし；

前記めっきシステムの操作パラメータの少なくとも一つを測定し；

所定の操作パラメータに合致したとき前記電解質の一部を前記システムから排出し；

前記電解質の排出と同時に又はその後のいずれかに前記システムへ銅含有溶液を加えるものであり、この銅含有溶液は、濃度が排出された電解質における銅の濃度よりも高く、量が前記システムにおける電解質の銅の濃度を所定の値まで上げるのに十分で、かつ、前記システムにおける電解質のヴォリュームを実質的にコンスタントなヴォリュームに保つに十分なものであること。

#### 【0016】

この発明の別のアспектにおいては、基板、好ましくは、シリコンウエファ－半導体基板の銅電気めっきのための装置は、以下のものを備える：

銅電解質、カソードとしての基板及び間隔をおいて離れているアノードを内部に含む電気めっきタンクで、該タンクは、入口手段と出口手段とを有していることが好ましく；

好ましくは前記銅電解質を前記入口から出口へと前記電気めっきタンク内を循環させて前記タンク内で前記銅電解質を攪拌させる一方、電流を流し、前記カソードを電気めっきし；

前記めっきプロセスの操作パラメータの少なくとも一つを測定する測定手段；

所定の操作パラメータに合致したときに前記電気めっきタンクから前記電解質を排出させる排出手段；及び

前記電気めっきタンクへ銅含有溶液を加える添加手段で、この銅含有溶液は、濃度が排出された電解質における銅の濃度よりも高く、量が前記システムにおける電解質の銅の濃度を所定の値まで上げるのに十分で、かつ、前記システムにおける電解質のヴォリュームを実質的にコンスタントなヴォリュームに保つに十分なものであること。

#### 【0017】

好ましい実施例においては、前記装置は、さらに、前記電解質を濾過するフィルター手段と、前記電解質の温度を調節する冷却／加熱手段とを備える。電解質を濾過するには、それが電気めっきタンクに流入する際に行うことが好ましい。

【0018】

この発明の別のアспектにおいては、前記装置は、さらに、電解質保持タンクを備え、このタンクから電解質が電気めっきタンクの入口へポンプ給送され、電解質が電気めっきタンクの出口からポンプで送り出される。銅含有溶液を添加する手段は、好ましくは、この溶液を前記保持タンクへ補給する。前記システムから排出される電解質は、また好ましくは、前記保持タンクから排出される。

【0019】

この発明の別のアспектにおいては、補給の銅含有溶液は、前記システムへ補給する所定量の溶液を保持するコンテナに納められており、クリーンルーム操作に適した手段、例えば、前記溶液を前記コンテナから前記保持タンクへ注入することにより添加補給され、前記コンテナは、使い捨てのもの又は再使用のため再充填できるものである。同様に前記システムから排出される電解質は、好ましくは、クリーンルーム操作に適した条件のもとで廃棄物コンテナへ排出され、ついでこのコンテナを前記システムから除去し、該コンテナは、クリーンルームの外部で処理される。

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明の好ましい実施の態様を述べるに当たって、図面の図1から図2をここに参照するものであって、図面においては、類似の符号は、発明の類似の主要点を指す。この発明の主要点は、図面においては、必ずしも実際のものにはなっていない。

【0021】

図1を参照すると、この発明のめっきシステムは、概ね10として示され、基板12に銅を電気めっきするために使用される。めっきシステム10及び方法は、不溶解性アノードを用いてのシリコンウエファのめっきについて記載されているが、別の基板もめっきできることは、当業者により理解されることである。

## 【0022】

好ましいめっきシステム10は、電気めっきタンク11を備え、これは、銅電解質27を保持し、電気めっき溶液に不活性のプラスチック又は他のマテリアルのような適当なマテリアルから作られている。このタンクは、特にウエファーめっきのためにシリンドリカルなものであることが好ましい。カソード12がタンク11の上位部分に水平に配置されており、これは、トレンチ及びバイアスのような開口をもつシリコンウエファーのような基板であれば、どのようなものでもよい。ウエファー基板12aには、銅又は他の金属のシード層が被覆されて、該基板に対するめっきが開始されるのが一般的である。銅シード層は、CVP、PVDなどによって施される。アノード13は、これもまたウエファーめっきのために円形であることが好ましく、タンク11の下位部分にあって、アノード13とカソード12との間にスペースが形成されるようになっている。アノード13は、不溶解性のもので、プロセスにおいては、消費されないものである。アノード13は、プラチナ及びプラチナ金属類を含み、これらには、プラチナ化されたチタン及びプラチナ化されたニオブウム、さらに、例えば、チタンのような基板にコートされた酸化イリジウム、酸化ルテニウムなどの金属酸化物が含まれる。

## 【0023】

カソード基板12とアノード13とは、配線14、15により整流器（電力供給）16にそれぞれ電氣的に接続されている。直流用のカソード基板12は、負の電荷を有し、この結果、カソード基板においては、前記溶液の銅イオンが減少し、カソード面12aにめっきされた銅金属が形成される。アノード13において酸化反応が行われ、酸素が生成されるもので、この酸素は、タンク11内を上昇する気泡の形でアノードの表面から移動する。カソード12とアノード13とは、水平配置の状態を示されているが、タンク11内に垂直に配置されていてもよい。

## 【0024】

電解質を保持するタンク19には、銅電解質27が納められていて、これは、ライン17a、フィルター26及びライン17bを介して保持タンク19から電気めっきタンク11の入口11aへリサイクルされる。電解質27は、前記タン

クに入ると、アノード13の開口13aを通り抜け、矢印Aで示すように、電気めっきタンク11の出口11b、11b'へと上昇する。前記アノードは、プレート31上に位置している。矢印Bは、保持タンク11から出口11b、11b'を経てリサイクル移送ライン18a、18bへ除去される電解質を示す。出口11b、11b'は、カソード12の面12aのエッジに近接していることが好ましく、前記出口が前記電気めっきタンクの周辺にそってぐり設けられている連続した開口で、前記カソードに当たる電解質の流れが前記カソードの面に対し均一になり、電解質が前記開口から溢流して保持タンク19へ向かい、リサイクルされるようになることがさらに好ましい。このように電解質は、アノード13の開口13aを流れ、タンク11内を上昇してタンク11から流れ出ながらカソード12に当たる。フランジ又はプレート30でカソード12を所定の位置に保持する。図示のように、電解質は、アノードの上面側のみに接触し、カソード12の下面側のみに接触する。排出された電解質は、保持タンク19へ回収される。カソード基板を銅の層でめっきするめっきシステムの操作の間、電解質27が保持タンク19と電気めっきタンク11とを連続してリサイクルされるようになることが好ましい。これによって、前記システムにおいて電解質組成物が実質的に均一なものになり、基板めっきの全体の効率向上に寄与することになる。

#### 【0025】

前記銅めっき浴は、めっきされる基板と所望されるタイプの銅デポジットとに応じて幅広く変わるものである。酸性浴が好ましく、模範的な銅めっき浴は、それが示す効率により、約15～19 g/lの銅イオン濃度と約59～75 g/lのペンタ水和物としての硫酸銅濃度とを有する。硫酸が約150～225 g/lの量で存在する。前記浴には、塩化物イオンも90 mg/lに達するレベルまで使用できる。前記浴は、また、光沢性、延性及び他の銅めっき特性のための添加剤システムを含むことも好ましい。

#### 【0026】

電気めっきシステム10の操作の間、整流器16の起動時、銅金属がカソード基板12の面12aにされる。パルス電流、直流電流、周期的逆電流又は他の適当な電流を使うことができる。前記電気めっきプロセスによって、銅電解質27

の銅の濃度を減少させる。前記電解質の温度は、ヒーター／クーラー22を用いて維持され、保持タンク19から排出される電解質27は、ライン23、ヒーター／クーラー22を経てライン24から保持タンク19へリサイクルされるようになっている。

#### 【0027】

この発明の重要な特徴は、この発明のめっきシステムとめっき方法とが、所定の操作パラメーター（条件）が合致したときに電解質の一部が前記システムから排出されることによりコントロールされ、前記排出と同時か又は後に新たな電解質が実質的に同じ量で前記システムに添加される点である。新たな電解質は、前記電気めっき浴とシステムとを維持するのに必要なマテリアルズすべてを含む単一の液体であることが好ましい。この発明の添加／排出システムにより、コンスタントなめっき特性のような向上しためっき効果をもつ定常状態のコンスタントなめっきシステムが保たれる。この発明のシステムと方法とを使用することで、前記めっき浴が定常状態になり、浴組成物が実質的に蓄積されない、例えば、硫酸塩濃度のように定常値に達するものである。前記電解質は、銅濃度が前記システムから排出された電解質の銅濃度よりも高い銅含有溶液として添加され、前記システムにおける電解質の銅濃度を所定の値、代表的にはイニシャルの銅の値及び／又は維持すべき銅の値に増やすものである。この排出と添加は、タンク19からのエッセンシャルに均質の電解質27をライン29を介してコンテナー又はタンク21へ排出させることで行われる。銅含有溶液は、コンテナー又はタンク20からライン28を経て保持タンク19へ添加される。

#### 【0028】

操作の一つの態様においては、電解質が排出され、最後の排出／添加処置について、前記システムにおいてめっきされた銅の量の操作パラメータに基づいて銅含有溶液が添加される。これは、アンペアー時間、銅の重量などの種々の手段で決定される。どのような場合でも、ある量の銅でめっきするとき、ある量の電解質が前記システムから排出され、等量の銅含有溶液が前記システムに添加されることが好ましい。銅含有溶液に添加される銅の量が前記基板にめっきされる量に排出される流れにそって排出される量を加えたものに等しいことが好ましい。こ

れによって、所望のめっき特性に応じたある限界内でコントロールできる範囲内に銅濃度を保つことができる。前記電解質における銅の濃度は、ウエファーめっきプロセスに対する所望の銅濃度の約3 g/l内、好ましくは、2 g/l、そして最も好ましくは、1 g/l又はそれ以下に維持されることが好ましい。

#### 【0029】

前記電解質と銅含有溶液を作るために使用される銅は、硫酸銅であることが好ましい。この発明のシステムと方法とに硫酸銅と硫酸塩含有添加剤を使用するとき、浴の硫酸塩の濃度がめっき操作全体にわたり有効な操作レベルに維持され、硫酸塩濃度を別個に測定したり、コントロールしたりする必要がないことが判明している。

#### 【0030】

銅含有溶液は、また、添加剤システムを含み、これは、前記電解質に使用された添加剤システムと同じものである。めっき操作の間に使用される添加剤の量は、経験的に決定することができ、その値は、めっきの間、時間の経過で減少する。また、この発明のシステムと方法とを使用し、銅含有溶液に添加された添加物の量が、めっき操作の間に使用されるように計算された添加物の量に排出流により前記システムから排出された量を加えたものに実質的に等しい場合、添加物レベルが電解質において所望の濃度又はレンジに維持され、別個の測定又は他のプロセスコントロールを必要としないことが判明している。したがって、この発明の方法とめっきシステムとを使用すれば、前記電解質における添加物の量を測定したり、添加物について別の分析測定を行わなくてよい。

#### 【0031】

ここで、この発明の他のめっきシステム10を示す図2を参照すると、めっきシステム10は、保持タンク19が用いられていない点を除けば、図1のめっきシステムと同様のものである。かくして、電気めっきタンク11は、そこでは、スペースをもって隔てられた水平配置のカソード12とアノード13とを有している。該タンク内の電解質27は、タンク内を循環し、出口ライン18a、18bを介して排出される。前記タンクから排出されたものは、ライン17a、フィルター26及びライン17bを介して入口11aでタンク11に入り、タンクへ

流入するようにリサイクルされる。タンク内への電解質27の流れを矢印Aで示し、矢印Bで示すように、電解質は、カソード12を通り出口11b、11b'へ流れる。アノード13は、中央に開口13aを有する。

#### 【0032】

所定の操作パラメータに達すれば、電解質27は、装置からライン29を経てタンク又はコンテナ21へ排出され、タンク20内の銅含有溶液がライン28を介して排出ライン18aへ供給される。ヒーター又はクーラー22がライン18aに図示のように使用されている。

#### 【0033】

好ましい不溶解性アノードには、プラチナ及びチタンのような基板におけるプラチナ金属面及びイリジウムの酸化物類が含まれる。一般的には、これらのアノードは、チタン基板のような導電性基板にこれらの組成物をコーティングすることにより作られる。この発明のプラクティスにおいては、他のアノードも使用でき、概ね、グループVII金属を含む。グループVII金属には、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、イリジウム及びプラチナが含まれる。

#### 【0034】

この発明は、色々の幅広い銅浴を用いて実施できる。電解質浴には、酸性浴とアルカリ性浴とが含まれる。種々異なる銅電気めっき浴は、エフ．A．ローエンハイム編集、ジョン ライリー & ソンズ，インク，1974年の”モダンエレクトロプレーティング”と題する書物の183～203頁に記載されている。例示の浴には、フルオロホウ酸銅、ピロリン酸銅、シアン化銅、リン酸銅（銅パー・ホスホネート）及びメタン・スルホン酸のような他の銅金属キレート類が含まれているもので、好ましい銅電気めっき浴は、酸性溶液中に硫酸銅を含むものである。銅と酸の濃度は、広範囲にわたって変わるものである。銅又は銅イオンについては、組成は、概ね、25 g/l又はこれ以上まで変わり、好ましくは、15～20 g/lである。酸溶液は、代表的には、約300 g/l又はこれ以上、好ましくは、150～200 g/lの量の硫酸である。前記浴には、約90 mg/lまでのレベルの塩化物イオンが使用できる。

#### 【0035】

広範囲にわたる添加物が前記浴に使用されて、銅めっきされた金属の面を所望のとおり最終仕上げを行う。通常は、一つ以上の添加物を使用し、個々の添加物で所望の作用を行う。これら添加物は、大まかに言えば金属めっきの外観（光沢性）、展性、構造及び導電特性のような物理的特性を向上させるために使用される。特定の添加物（通常は、有機添加物）をきめのこまかさ、樹枝状組織成長の抑制及びカバリング及びスローイングパワー改善のために使用する。電気めっきに使用される添加物の代表的なものは、上記したモダン・エレクトロプレーティングを含む多くの参考文献に論述されている。特に好ましい添加物システムは、芳香族又は脂肪族第四級アミン類の混合物、多硫化物コンパウンズ、ポリイミン類及びポリエーテル類を使用する。他の添加物には、セレンウム、テルリウム及び硫黄コンパウンズのようなメタロイド類が含まれる。

#### 【0036】

電流コンセントレーション、印加電圧、電流密度及び電解質温度のような電解条件は、コンベンショナルの電解銅めっき方法と本質的に変わりはない。例えば浴の温度は、通例約20～27℃のような室温程度のものであるが、約40℃又はこれ以上に上げた温度でもよい。代表的な電流密度は、1平方フィート当たり（ASF）約100アンペアに至るまでのもので、代表的には、約15～40ASFである。アノード対カソードの比が約2：1のものを使用することが好ましいが、これは、約1：1から4：1に幅広く変わる。この発明の方法は、また、電気めっきタンクをミキシングするもので、これは、攪拌又は好ましくはタンクを通るリサイクルの電解質の循環流れによって行われる。図面に示した、この発明の好ましい装置においては、電気めっきタンクを通る流れにおける電解質のタンク内に留まる時間は、約1分以下、代表的には、例えば10～20秒といった30秒以下の時間である。

#### 【0037】

前記システムに添加されて基板にめっきされた銅を補充し、排出流れで前記システムから排出される銅含有溶液の濃度は、適当なものでよい。前記溶液は、硫酸銅ペンタ水和物の飽和レベル近辺、例えば、銅として約70～80g/lである約275g/l～325g/lの硫酸銅溶液であることが好ましい。上記した



ように、銅含有溶液は、また、めっき操作の間に使用される添加物の量に排出システムで排出される量を加えた使用量のものを含んでいる。銅含有溶液における銅の濃度に関係なく、この発明で重要な好ましい点は、循環する電解質の前記システムから排出される量と前記システムへ添加される量とが実質的に等しい点であり、さらに好ましい点は、添加する量を例えば濃縮した銅含有溶液を使用することで極めて少なくすることである。この添加／排出プロセデュアを用いることで、電解質を電気めっきに適切な状態に保ち、浴の耐用時間を延ばし、操作効率並びにめっき効果を向上させるものである。

#### 【0038】

この発明の種々の実施例を以下の特定の実施例により説明する。しかしながらこれら実施例は、説明の目的のためのみであり、この発明は、これらによって限定されるものとされるべきものではない。

#### 【0039】

##### 実施例 1

67 gの硫酸銅ペンタ水和物 ( $17 \text{ g/l } \text{Cu}^{+2}$ )、 $190 \text{ g/l}$ の $\text{H}_2\text{SO}_4$ 及び $8 \text{ ml/l}$ の添加物システムを含む1ガロンの銅電気めっきワーキング浴を調製した。2インチx3インチの磨かれた真鍮カソード基板を前記浴に垂直に吊り下げた。それぞれが2インチx6インチ(浴に沈めて)の一对のプラチナ化チタンアノードをまた前記浴に垂直に吊り下げ、前記カソードと前記アノードとの間に約3インチの間隔をあけて前記カソードの各側面に対面させた。磁力攪拌器を用いて前記浴を攪拌した。前記浴の温度を約 $21 \sim 27^\circ\text{C}$ に保った。 $25 \text{ amps/ft}^2$  (ASF)の直流電流を用いた。

#### 【0040】

$75 \text{ g/l}$ の $\text{Cu}^{+2}$ (硫酸銅ペンタ水和物として添加)と $235 \text{ ml/l}$ の同じ添加物システムとを含む銅含有溶液を準備した。

#### 【0041】

前記ガロンの浴から6グラムの銅がめっきされた後、 $100 \text{ ml}$ のワーキング電解質を排出させ、 $100 \text{ ml}$ の銅含有溶液を添加した。この手順を1メタルターンオーバー(約64グラムの銅である電解質におけるイニシャルの銅をめっき

するのに必要な時間)にわたり続けられた。

#### 【0042】

前記銅浴を以下のようなマテリアルバランスで維持した。6 gの銅がめっきされるたびに、100 mlの電解質が排出されて、さらに1.5 gの銅が前記ワーキング浴から排出され、合計7.5 gの銅が前記システムから排出される。100 mlの銅含有溶液は、約7.5 gの銅を前記浴に加える。同様に、6 gの銅がめっきされるたびに、約22.5 mlの添加物が消費され、約0.8 mlのものが前記電解質排出部分において排出される。100 mlの銅含有溶液は約23.5 mlの添加物を含む。添加物の消費は、経験的に測定される。

#### 【0043】

上記手順を用いて、エッセンシャルに100%のめっき効率が達成された(銅重量ゲイン、めっき電流密度及びめっき時間に基づいて)。銅の濃度を1メタルターンオーバーめっきサイクルの間約15~17 g/lに維持した。トータルの硫酸塩濃度は、約5%に減少した。しっかりしたコンスタントな光沢のある銅電気めっき結果が得られた。

#### 【0044】

### 実施例2

銅電気めっき装置(基本的には図1に示すようなもの)を用いて、トレンチ及びバイアス(通過部)を有する8インチ径のシリコンウエファーに銅を電気めっきした。不溶解性アノードは、約8インチ径のもので、電解質が流れる開口を中央に有し、プラチナ化されたチタンで作られている。浴の温度を約21~27℃に保ち、毎分約15~25リッターの間で電気めっきタンク内に留まる時間を約10~20秒として、電解質を前記装置内に循環させる。電気めっきタンクは、約4.5リッターのものを保持し、装置全体(前記保持タンクを含め)は、約20リッターのものを保持する。約25 ASFの電流密度を用い、実施例1におけるように前記装置から電解質を排出し、銅含有溶液を前記装置に加えて前記銅浴のマテリアルバランスを保つようにする。

#### 【0045】

この発明を特定の好ましい実施例に関連して詳しく述べたが、多くの代替もの

、モディフィケーション及びバリエーションは、前記の記述から当業者にとり明らかになるものである。したがって、添付の請求の範囲は、この発明の真の範囲とスピリットに入る、そのような代替もの、モディフィケーション及びバリエーションを包含するものであるとされるものである。

【0046】

かくて、この発明を記載して、特許請求の範囲とするものである：

【図面の簡単な説明】

この発明の種々の点は、添付の図面を参照することにより最も良く理解されることが出来るもので、図面において：

【図1】 銅の電解質をリサイクルするための保持タンクを使用する、この発明の銅電気めっき装置の図解。

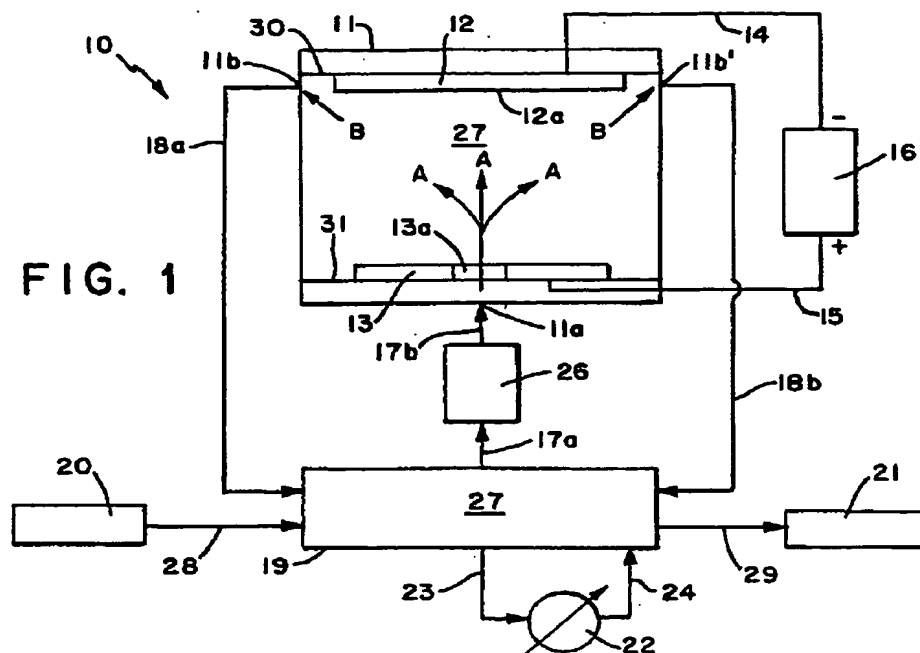
【図2】 この発明の別の銅銅電気めっき装置の図解。

【符号の説明】

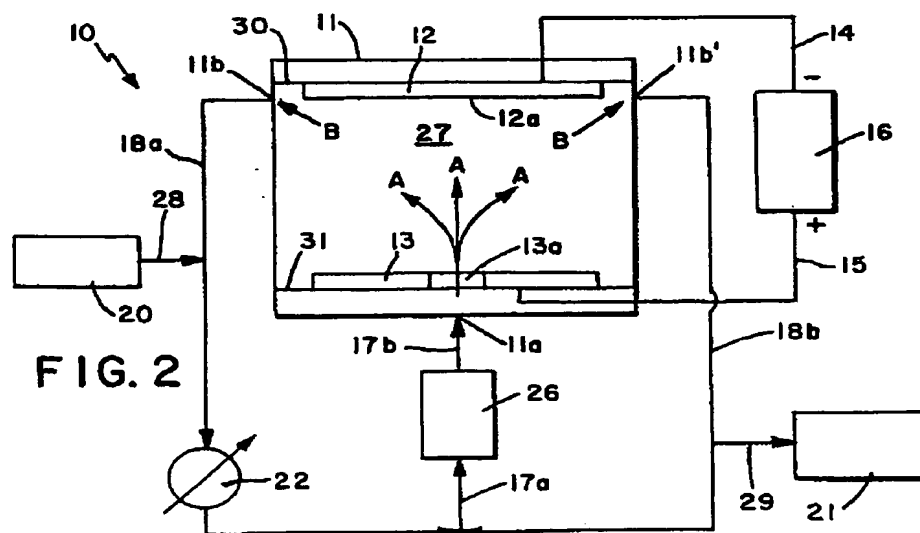
- 10      めっきシステム
- 11      電気めっきタンク
- 11a    タンクの入口
- 11b    タンクの出口
- 12      カソード
- 12a    ウエファー基板
- 13      アノード
- 13a    アノードの開口
- 14、15    配線
- 16      整流器（電力供給）
- 17a、17b    ライン
- 18a、18b    移送ライン
- 19      電解質保持タンク
- 26      フィルター
- 27      電解質
- 31      プレート

30 フランジ又はプレート

【図1】



【図2】



【手続補正書】 特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】 平成12年4月10日 (2000. 4. 10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 特許請求の範囲

【補正方法】 変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の工程からなる、電解質浴組成物が蓄積されず、定常状態値に達するものであるシリコンウエファー半導体基板を銅めっきする電解方法：

タンクを備え、銅を含む銅電解質を納めている銅めっき装置と銅めっき特性を向上させるための補給システム、カソードとしてめっきされるべき基板及び間隔をおいて離れている不溶解性アノードを備えるめっきシステムを準備し；

前記タンク内の銅電解質を攪拌しながら、電流を流し、前記カソードを電気めっきし；

めっきされた銅の重量を測定し；

めっきされた銅の重量に合致したとき前記電解質の一部を前記システムから排出し；

前記電解質の排出と同時に又はその後のいずれかに、前記システムにおける電解質のヴォリュームが実質的にコンスタントになるように、補給の銅を前記システムへ添加し、そして、補給システムが溶液を含み、この溶液は、銅の濃度が排出された電解質における銅の濃度よりも高く、添加物の濃度が排出された電解質における添加物の濃度よりも高く、前記システムにおける電解質の銅の濃度と添加物の濃度とをめっきプロセスにおいて使用され、排出部分として排出された銅と添加物とを置き換えることにより所定の値に増やすのに十分な量であり；そして、

前記システムにおける電解質のヴォリュームを電気めっきの間実質的にコンスタントなヴォリュームに保つこと。

【請求項2】 前記めっきシステムが以下を備える請求項1の方法：

銅めっきタンクと電解質保持タンク、この銅めっきタンクは、シリンダリカルで、該タンクの下位端部に入口、該タンクの上位端部に出口を有し、さらに、銅電解質とカソードとしての基板と中央開口を有する間隔をおいて離れている不溶解性のアノードとを含み、前記カソードとアノードの両者は、水平であり、前記入口と出口の配置により、電解質が前記アノード近くで前記タンク内に流入し、前記中央開口を経て前記カソードへ向けて流れ、前記カソード近くで流出し；そして

前記保持タンクから前記装置の入口へ銅電解質を循環させ、同時に前記装置の出口から銅電解質を排出させ、排出された銅電解質を前記保持タンクへ向かわせるようにして前記電解質を攪拌すること。

【請求項3】 測定される操作パラメータがめっきされる銅の重量である請求項2の方法。

【請求項4】 前記電解質と銅含有溶液とは、硫酸銅であり、この銅含有溶液は、約70～80 g/lの銅を含む請求項3の方法。

【請求項5】 前記アノード対カソードのレシオが約1：1から4：1である請求項4の方法。

【請求項6】 電解質が前記銅めっきタンクに留まる時間が1分以下である請求項5の方法。

【請求項7】 前記銅含有溶液が前記排出された部分における排出された量と同じ量の溶液を含む単一使用のコンテナを用いて添加される請求項1の方法。

【請求項8】 以下の構成からなる、電解質浴組成物が蓄積されず、定常状態値に達するものであるシリコンウエファー半導体基板を電解銅めっきする装置：銅を含む銅電解質を納めている電気めっきタンクと、銅めっき特性を向上させるための補給システム、カソードとしての基板及び間隔をおいて離れている不溶解性アノードを備え、前記タンクは、入口手段と出口手段とを有しており；

前記銅電解質を入口から出口へと前記電気めっきタンク内を循環させて前記タンク内の銅電解質を攪拌しながら、電流を流し、前記カソードを電気めっきすること；

めっきされた銅の重量を測定する測定手段；

前記銅の重量に合致したとき前記電解質の一部を前記電気めっきタンクから排出する排出手段；及び

前記電解質の排出と同時に又はその後のいずれかに、前記システムにおける電解質のヴォリュームが実質的にコンスタントになるように、補給の銅を前記電気めっきタンクへ添加し、そして、補給システムが溶液を含み、この溶液は、銅の濃度が排出された電解質における銅の濃度よりも高く、添加物の濃度が排出された電解質における添加物の濃度よりも高く、前記システムにおける電解質の銅の濃度と添加物の濃度とをめっきプロセスにおいて使用され、排出部分として排出された銅と添加物とを置き換えることにより所定の値に増やすのに十分な量であり、そして、前記タンクにおける電解質のヴォリュームを電気めっきの間実質的にコンスタントなヴォリュームに保つ添加手段。

【請求項 9】 電解質保持タンクを備え、このタンクから前記電気めっきタンクの入口へ電解質が圧送され、このタンク内へ前記電気めっきタンクの出口から電解質が圧送されるものである請求項 8 の装置。

【請求項 10】 前記アノードは、前記入口近くにあり、前記循環する電解質が流れる開口を有している請求項 9 の装置。

【請求項 11】 前記前記出口手段が前記カソードの端部に近接している請求項 10 の装置。

【請求項 12】 前記電気めっきタンクの周辺に巡らされている連続する開口である請求項 11 の装置。

【請求項 13】 前記操作パラメータがめっきされる銅の重量である請求項 12 の装置。

【請求項 14】 請求項 1 の方法により作られる半導体プロダクト。

【請求項 15】 請求項 5 の方法により作られる半導体プロダクト。

【請求項 16】 請求項 7 の方法により作られる半導体プロダクト。

【請求項 17】 前記アノードが中央開口を有し、これによって、前記装置へ入る電解質が前記開口を経て前記カソードへ向かって流れる請求項 8 の装置。

【請求項 18】 前記添加補給手段が銅と添加物溶液を納めた 1 回使用のコンテナを備える請求項 8 の装置。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US98/19542
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(6) : C25D 21/14, 21/20 US CL : 204/232, 237, 275; 205/81-84, 101, 123; 438/687 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 204/232, 237, 275; 205/81-84, 101, 123; 438/687 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,000,827 A (SCHUSTER et al) 19 March 1991, abstract.	1-16
Y	US 5,344,491 A (KATOU) 06 September 1994, abstract.	1-16
Y	US 5,352,350 A (ANDRICACOS et al) 04 October 1994, see abstract.	1-16
Y	US 5,368,715 A (HURLEY et al) 29 November 1994, abstract.	1-16
Y	US 5,391,517 A (GELATOS et al) 21 February 1995, column 1, lines 26-59 and column 5, lines 14-20.	1-16
Y	US 5,403,465 A (APPERSON et al) 04 April 1995, column 9, lines 5-25.	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 JANUARY 1999		Date of mailing of the international search report 02 FEB 1999
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer: WILLIAM LEADER Telephone No. (703) 308-2530



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US98/19542

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,602,423 A (JAIN) 11 February 1997, column 4, lines 44-54.	1-16

---

フロントページの続き

(72)発明者 トゥー, エレナ, エイチ,  
アメリカ合衆国 06405 コネチカット州  
ブランドフォード タトル ベイ ドラ  
イブ 125

(72)発明者 ハーツバイス, リチャード, ダブリュー,  
アメリカ合衆国 06413 コネチカット州  
クリントン カウ ヒル ロード 81

Fターム(参考) 4M104 AA01 BB04 DD52 HH16

【要約の続き】

される電解質が実質的に均一な流れでカソード(12)  
の面を通過するようになっている。アノード(13)  
は、好ましくは、円形で、流入する電解質が通過する中  
央貫通開口(13a)を有している。